

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.167.931

21 N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.00835

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

22 Date de dépôt

11 janvier 1973, à 14 h 16 mn.

41 Date de la mise à la disposition du
public de la demande.....

B.O.P.I. — «Listes» n. 34 du 24-8-1973.

51 Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 7/00.

71 Déposant : Société dite : THE ATHLON CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.

73 Titulaire : *Idem* 71

74 Mandataire : Cabinet Guerbilsky, 38, avenue Hoche, 75008 Paris.

54 Nouvelle composition pour le traitement de la peau et son procédé de fabrication.

72 Invention de :

33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
12 janvier 1972, n. 217.296 au nom de William D. Goodwin.*

5 L'invention concerne une nouvelle composition pour le traitement de la peau. Elle concerne plus particulièrement un composition capable de réduire ou d'éliminer les rides, en produisant un effet physique de contraction de la peau, mais qu'on peut néanmoins laisser subsister sur la peau et recouvrir d'un produit de beauté compatible avec elle.

10 Des efforts pour améliorer la texture de la peau humaine et éliminer les rides, même temporairement, ont été tentés de façon persistante depuis l'antiquité. Jusqu'aux années récentes, l'agent le plus populaire employé dans ce but fut la boue qui permet l'application de matières argileuses sur la figure ou autres parties du corps, en une couche épaisse qu'on laisse sécher. Ce séchage est accompagné du rétrécissement de la boue qui à son tour provoque un contraction de la peau.

15 20 25 Plus récemment, on a employé diverses matières synthétiques dans la fabrication de masques faciaux, mais qui ne produisent qu'un effet temporaire de contraction de la peau, durant environ 1/2 heure, suivi d'un retour de la peau à son état initial, après l'enlèvement du masque. Ces agents sont censés produire un effet stimulant de la peau et des muscles faciaux. Cependant, bien qu'on puisse les laisser subsister sur la peau plus longtemps, il est quand même nécessaire de les éliminer avant de pouvoir appliquer tous produits de beauté, tels que des poudres, par exemple.

25 La composition suivant l'invention, susceptible de subsister sur la peau et d'être recouverte d'un produit de beauté compatible, comprend comme ingrédients actifs, une quantité mineure d'une protéine entière, constituant une kératine, et une quantité majeur de silice colloïdale.

30 35 40 La protéine entière, employée dans la composition suivant l'invention, est constituée des composants d'une Kératine, solubles dans le N,N-diméthylformamide. La protéine solubilisée est un produit non hydrolysé où les protéines de kératines extractibles se trouvent dans leur état initial, non dégradé. On combine la protéine entière avec une silice colloïdale, pour préparer les nouvelles compositions suivant l'invention, plus efficaces pour le traitement de la peau que les compositions antérieurement connues. L'ingrédient protéine entière peut fournir des éléments nutritifs à la peau, et, combiné avec la silice, exerce un effet de contraction de la peau et d'amélioration de sa texture, supérieur à celui des produits antérieurement connus.

La composition suivant l'invention stimule la peau par un effet de contraction, tout en la nourrissant par application des amino-acids et peptides dérivés de la kératine, et en la nettoyant par émulsification des sécrétions glandulaires huileuses. Son application a pour effet une élévation du tonus facial, une diminution de la sécrétion des matières huileuses et, après un usage continu, une amélioration générale de l'état de la peau.

5 Lorsqu'elle est appliquée sur une peau excessivement huileuse, la composition sèche sous forme d'une poudre blanche. Après rinçage de cette poudre et application d'une nouvelle couche de la composition, il se forme une pellicule transparente, qui indique que la matière huileuse a été éliminée et qui produit les effets décrits ci-dessus.

10 Une source de protéines dérivées de kératine convenant particulièrement à l'invention est constituée par les plumes des galliformes. Il est connu d'hydrolyser des kératines comme les plumes de volailles à l'aide d'alcalis, comme l'hydroxyde de strontium, pour obtenir un hydrolysat de haute teneur en amino-acides cystine, tyrosine et tryptophane, convenant aux applications dans le domaine cosmétique, comme décrit, par exemple dans le brevet américain 15 N° 1.974.554. Il est également connu d'extraire les substances solubles dans l'eau, de la kératine, des poils ou cornes et sabots d'animaux, etc.. à l'aide de divers solvants polaires miscibles à l'eau, comme les alcools et cétones, pour obtenir des extraits convenant aux applications sur la peau humaine.

20 L'élevage de la volaille à une échelle industrielle, conduit à sa production de tonnages importants de sous-produits kératiques, principalement constitués de plumes, vendus sous forme d'aliments.

25 La présente invention ouvre un nouveau débouché à ces sous-produits. Bien que les plumes de diverses volailles, telles que poules, canards, dindes, conviennent à l'invention, on ne décrit ci-après que le traitement des plumes de poulets, à titre d'exemple non limitatif.

30 On obtient la protéine entière, convenant à la composition suivant l'invention, à partir de kératines de galliformes, par exemple à partir de plumes de poulets, en les traitant par le N,N-diméthylformamide, ou sa solution aqueuse, pendant un temps assez long pour en extraire et solubiliser une protéine entière qu'on sépare ensuite du résidu insoluble, et récupère dans l'extrait.

Le N,N-diméthylformamide (DMF) liquide, bouillant à 153°C, de poids spécifique 0,945, miscible à l'eau, a été principalement utilisé jusqu'à présent comme solvant pour les polymères et son application pour la solubilisation des matières protéiques, selon 5 l'invention, est nouvelle et surprenante, puisqu'on sait que la caséine et la gélatine sont insolubles dans le DMF.

On peut employer le DMF à une concentration de 100%, ou en solution aqueuse contenant au moins environ 75% de DMF en poids.

10 Bien qu'on puisse traiter directement la totalité des plumes prélevées, y compris les pennes, il est préférable de les broyer, avec leurs pennes, avant de les mettre en contact avec le DMF ou la solution de DMF.

15 On peut effectuer la solubilisation sous pression atmosphérique ou supra-atmosphérique, de préférence atmosphérique. La température de l'extraction correspond généralement à la pression choisie, mais il est préférable d'effectuer l'extraction en mettant les plumes au contact du DMF ou de sa solution, à leurs points d'ébullition ou avec une éthanolamine à une température élevée, généralement inférieure à son point d'ébullition, sous pression atmosphérique. Pour cela il est avantageux d'introduire les plumes, éventuellement broyées, dans un récipient muni d'un condenseur à reflux, contenant déjà le solvant.

20 La durée du traitement dépend de la nature des plumes, de la concentration du solvant, et du degré de solvatation cherché, ainsi que des paramètres usuels de température et pression. Cette durée est généralement de l'ordre d'environ 4 à 8 heures, bien qu'elle puisse atteindre 20 heures ou plus. Cependant des traitements aussi longs n'augmentent pas de façon appréciable le rendement en substances protéiques extraites, de sorte que le temps de traitement est 25 choisi en fonction de considération plutôt économiques. L'emploi de solutions aqueuses de DMF peut être préférable à celui du DMF pur, car ce dernier peut, parfois, fournir un produit légèrement plus foncé.

30 Après la fin de la solubilisation, on sépare la solution chaude de la partie insoluble de façon usuelle, comme par filtration ou centrifugation. La solution clarifiée, refroidie à température ambiante, forme un gel.

35 On peut extraire à nouveau le résidu insoluble, par le solvant, pour obtenir une quantité additionnelle de protéines.

La solubilisation, suivant l'invention, des protéines contenues dans les plumes des galliformes, se distingue des procédés d'hydrolyse connus jusqu'à présent, dans la mesure que le procédé de l'invention permet d'obtenir une protéine entière. Sans connaître la nature exacte du phénomène, on pense qu'au cours du traitement par le DMF ou l'éthanolamine, les constituants kératiques des plumes, de structure quaternaire, sont brisés, avec relaxation des tensions dans les molécules en chaînes longues. Dans l'état kératique, la structure tertiaire de la protéine résulte principalement de forces de valences secondaires. Comparativement à celles des valences primaires, ces forces secondaires sont individuellement très faibles, mais néanmoins significatives, en raison de leur nombre élevé. De la rupture de ces forces de valences secondaires résultent une diminution de la structure tertiaire et une solubilisation. La production directe, ou même la destruction, d'amino-acides, qui est caractéristique des hydrolyses alcalines ou acides, est évitée, ou minimisée, dans le procédé d'extraction suivant l'invention, qui permet d'obtenir une protéine entière n'ayant subi qu'une rupture des molécules en longue chaîne.

On peut extraire et modifier la protéine des tissus kératiques en fonction du nombre des applications de DMF, du temps de reflux qui peut être progressivement prolongé et/ou des températures progressivement plus élevées. Chaque extraction successive fournit une protéine de gélification et viscosité plus faibles. Etant donné qu'une proportion plus élevée de protéine se trouve extraite au cours des premières opérations de traitement de la kératine, celles-ci fournissent aussi les protéines de plus haute valeur.

Le tableau suivant indique les résultats d'une analyse type d'une protéine entière séchée, telle qu'obtenue à partir des plumes de poulets, exprimés en équivalents d'amino-acides.

	Amino acide	$\mu\text{M/mg protéine} \times 10^3$	Pourcentage d'amino-acide dans la protéine
	Acide aspartique	0,358	4,76
35	Thréonine	0,345	4,11
	Sérine	1,292	13,57
	Proline	0,875	1,01
	Acide glutamique	0,624	9,18
	Glycine	1,008	7,57

Amino acid	μ M/mg protéine ¹	Pourcentage d' amino-acid dans la protéine
Alanine	0,411	3,66
5 Valine	0,618	7,24
Cystine	0,088	2,11
Méthionine	0,017	0,025
Isoleucine	0,376	4,93
Leucine	0,570	7,48
10 Tyrosine	0,102	1,85
Phénylalanine	0,267	4,11
Lysine	0,039	0,57
Histidine	0,001	0,016
Arginine	0,377	6,57

15 ² Basé sur un échantillon à 100 % de protéine

1 Micro mole par mg de protéine.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, on peut sécher par tous moyens usuels la protéine entière, obtenue par refroidissement de l'extrait clarifié de DMF, tout en récupérant le solvant qui est ensuite recyclé. Des précautions doivent être prises pour éviter toute surchauffe au moment où le solvant approche de sa quantité minimale. On peut sécher la protéine selon la technique de séchage par vaporisation, en faisant passer le produit à travers une buse de décharge en tungstène, dans une enceinte en acier inoxydable, maintenue à pression atmosphérique, dans laquelle on introduit de l'air sec à une température d'environ 205°C, alors que l'air extrait de l'enceinte est à une température d'environ 115°C, ces températures n'étant pas limitatives et pouvant varier dans de larges limites. Cette opération de séchage sert également à volatiliser le solvant, que l'on condense ensuite pour le récupérer. On obtient la protéine sous forme de poudre sèche, sans trace de DMF, d'une couleur claire, d'une dimension moyenne de particules d'environ 0,050 mm ou un peu plus, d'apparence cristalline, présentant un pH d'environ 7 et non toxique.

30 Selon un autre mode de réalisation de l'opération de séchage, on emploie deux tambours chauffés tournant en sens inverse, entre lesquels on introduit le produit, de façon que la surface mouillée

des tambours présente un pellicul qui s'évapore sur leur périphérie avant d'atteindre des lames racleus s qui détach nt la pellicule sèche sous forme de flocons ou d'écailles.

La silice colloïdale employée en mélange avec la protéine kératique, selon l'invention, peut être d'un type quelconque, acceptable pour l'emploi en cosmétique. Un type de silice convenant à l'invention est par exemple celle vendue sous la dénomination commerciale "Ludox HS-40" par la Société dite Du Pont de Nemours & Co. , de dimensions particulières de 13 à 14 μ , de pH 9,7 ,viscosité 17,5 centipoises à 25°C, d'une teneur en silice de 40,0 % en poids, d'une surface spécifique de $210-230 \text{ m}^2/\text{g}$ stabilisée sous forme de sel par la soude, dans un rapport de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en poids de 93, et d'une densité d'environ 1,2 (10,8 lbs/gallon)

D'autres types de silice convenant à l'invention sont les silices colloïdales vendues sous les dénominations commerciales "Ludox AM et TM" , qui diffèrent essentiellement par leurs surfaces spécifiques.

Pour préparer la composition suivant l'invention, on mélange la silice colloïdale avec la protéine kératique concentrée, sous forme liquide de préférence .La concentration de la protéine correspond à une teneur en azote comprise entre environ 3 et 10% en poids, de préférence environ 5 %.

Le rapport protéine concentrée/suspension de silice colloïdale peut varier entre environ 10 et 49 % en volume. Avant la formation du gel, on ajuste le pH du mélange entre 5,0 et 8,5, de préférence à environ 6,8 ,par addition d'un acide. On agite ensuite le gel pour obtenir une crème translucide, qui forme une fine pellicule par application sur la peau.

Un rapport plus élevé protéine/silice a pour conséquence une formation plus rapide du gel et un durcissement de celui-ci, dont l'application a un effet sudatoire. Un rapport trop faible a pour conséquence un effet filmogène et de contraction diminués, ainsi qu'une tendance indésirable au blanchiment après séchage.

Appliquée directement sur la peau sous forme d'une fine pellicule transparente, la composition de l'invention prévoque une réduction moyenne de 10% de la surface de la peau. Elle constitue un excellent agent pour l'élimination des rides autour des yeux. On peut recouvrir la pellicule de produits de beauté et son effet s prolong pendant au moins 4 heures.

On peut également appliquer la composition sous forme d'aérosol en utilisant comme agent propulsant un hydrocarbur aliphatique fluoré convenable, comme le fréon F 11 ou le fréon F 12, ou leurs mélanges. Le rapport de l'agent propulsant au mélange protéine-silice peut varier entre environ 25 et 50 % en volume et il est de préférence d'environ 40%. On obtient ainsi une mousse que l'on place sur les doigts pour l'appliquer facilement sur la peau, où elle se dissipe rapidement en laissant subsister une fine pellicule de la composition. Les ingrédients individuels de la composition n'exercent aucun effet nuisible et on n'observe aucune sensibilisation de la peau. Lorsque celle-ci a une tendance huileuse, l'huile est éliminée par rinçage, de sorte que la composition exerce aussi un effet de nettoyage et de dégraissage.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre de quelques exemples non limitatifs de modes de réalisation suivant l'invention.

EXEMPLE 1 : - On introduit 92 ml de la silice colloïdale "Ludox HS-40" dans un bêcher de 150 ml et on ajoute, sous agitation 8,0 ml de kératine extraites de plumes de poulet par le DMF, d'une concentration correspondant à une teneur en azote de 5%. On expose le mélange à la chaleur pendant un temps d'environ 15 minutes, après lequel il se forme un gel clair. Après refroidissement, ce gel est conservé dans un récipient fermé, pour éviter toute évaporation. Par agitation le produit se transforme en crème transparente. Lorsqu'on l'applique sur la figure en pellicule fine, elle produit rapidement une contraction de la peau, correspondant en moyenne à une diminution de 10% de sa surface.

EXEMPLE 2 : - Pour préparer la composition sous forme d'aérosol, on introduit 45 ml de suspension de silice colloïdale et 15 ml de la même substance kératique, que celle de l'exemple 1, dans un récipient contenant 100 ml de fréon F 11 et 15 ml de fréon F 12. Après agitation du mélange, on fixe une valve à tige spéciale pour produits mousseux. La mousse ainsi obtenue présente les mêmes propriétés que celles du gel de l'exemple 1.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits ; elle est susceptible de nombreuses variantes, accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées, et sans qu'on s'écarte pour cela du cadre de l'invention.

-REVENDICATIONS-

1.- Composition pour l traitement de la peau humaine et l'atténuation des rides, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une protéine entière constituant d'une matière kératique, et de la silice colloïdale.

5 2.- Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la matière kératique provient des galliformes.

3.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la matière kératique est constituée de plumes de volaille.

10 4.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 , caractérisée en ce que la matière kératique est constituée de plumes de poulets.

15 5.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle contient entre environ 10 et 49 % en volume de matière kératique.

6.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5 , caractérisée en ce que la protéine entière, est soluble dans le N,N-diméthylformamide.

20 7.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que la matière kératique est sous forme d'aérosol.

25 8.- Procédé pour l'amélioration de l'état de la peau et l'élimination des rides, caractérisé en ce que l'on applique sur la peau une crème comprenant une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.

○

○